

SESSION 2013

Section : Physique et chimie  
Concours : EXTERNE

**EPREUVE ECRITE D'ADMISSIBILITE N°2**

*(Coefficient 2 : - Durée : 5 heures)*

**ÉTUDE D'UN THÈME**

Matériel(s) et document(s) autorisé(s) : calculatrice

*(Ce document comporte 19 pages)*

*Au cours de l'épreuve, la calculatrice est autorisée pour réaliser des opérations de calcul, ou bien pour élaborer une programmation, à partir des données fournies par le sujet.*

*Tout autre usage est interdit.*

*Le candidat est invité à répondre aux questions qui lui sont posées en rappelant leur numérotation.*

*Si, au cours de l'épreuve, le candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale dans sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre pour cela.*

*Les correcteurs tiendront le plus grand compte du soin et de la présentation de la copie.*

*Les différentes parties de chaque problème (ainsi que de nombreuses questions au sein de chaque partie) peuvent généralement être traitées de manière indépendante les unes des autres. Il est donc fortement conseillé de lire toutes les questions.*

**AU FIL DE L'EAU**

*L'eau est le plus précieux trésor de la planète Terre. Sans eau, il ne peut y avoir de vie...*

L'eau se répartit dans divers réservoirs ouverts, sièges de transferts incessants. Le cycle naturel de l'eau distingue la partie atmosphérique et la partie terrestre. Sous l'effet de l'évaporation des océans et de la respiration des êtres vivants, l'eau se retrouve sous forme de vapeur dans l'atmosphère. L'air humide se refroidit et l'eau se condense au niveau des nuages pour retomber sous forme de précipitations variées. Tandis qu'une partie s'évapore à nouveau, une autre partie s'infiltre dans le sol pour former les cours d'eau qui la ramène à la mer.

Nous nous proposons dans ce sujet de réfléchir à quelques aspects physicochimiques :

- la modélisation de l'écoulement de l'eau dans les rivières et l'intérêt du ressaut hydraulique ;
- la pollution d'origine organique qui peut affecter ces rivières ;
- les problèmes de crues et d'inondations ;
- quelques aspects de la dépollution des eaux.

A travers ces diverses parties indépendantes, les compétences cognitives et réflexives devront être mobilisées pour modéliser et résoudre un problème, pour s'approprier et valider une démarche expérimentale et pour analyser et exploiter des documents.

# I/ Sur l'intérêt du ressaut hydraulique

L'étude sera effectuée dans le cadre des hypothèses suivantes :

(h1) Le fluide (l'eau) est supposé incompressible ;

(h2) Le fluide est supposé parfait ;

(h3) L'eau est peu profonde : la profondeur est petite devant toutes les longueurs typiques du problème dans la direction longitudinale.

(h4) L'écoulement est unidimensionnel selon la direction  $Ox$  parallèle au fond (voir figure 1). Notamment, la vitesse  $u$  est supposée constante sur une section (à une abscisse  $x$  donnée).

(h5) Le cours d'eau est modélisé par un canal de section rectangulaire. La largeur  $L$  est constante. La profondeur  $h$  peut varier avec  $x$  et éventuellement avec le temps  $t$ . On pourra se reporter à la figure 1.

Dans tout le problème, l'accélération de la pesanteur sera prise égale à  $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$ .

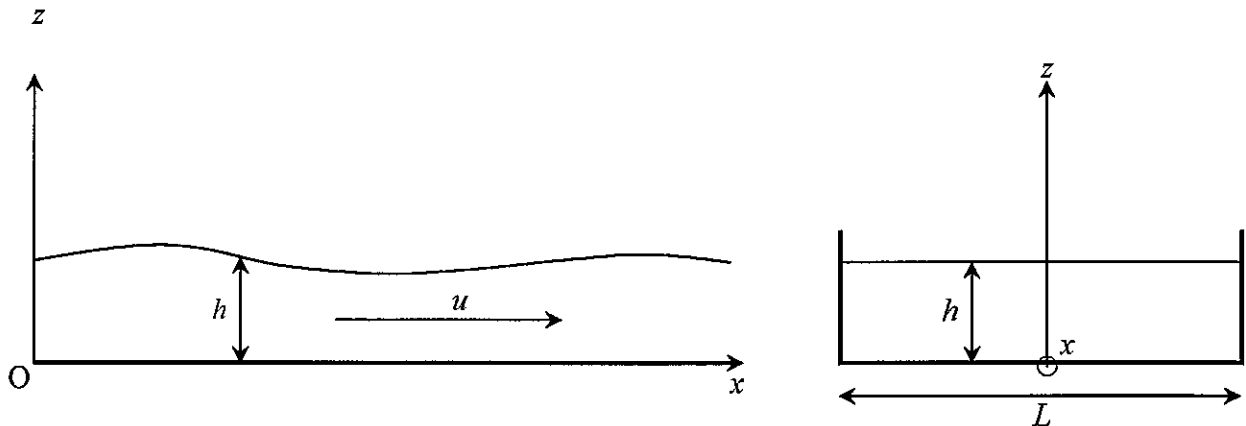


Figure 1

À gauche : schéma du cours d'eau selon un plan de coupe longitudinale.

À droite : schéma d'une section.

## A/ Modélisation de l'écoulement dans une rivière

### 1/ Hypothèses du modèle

a) Quelle conséquence l'hypothèse (h1) a-t-elle sur la masse volumique du fluide ?

b) Expliquer ce que signifie l'hypothèse (h2).

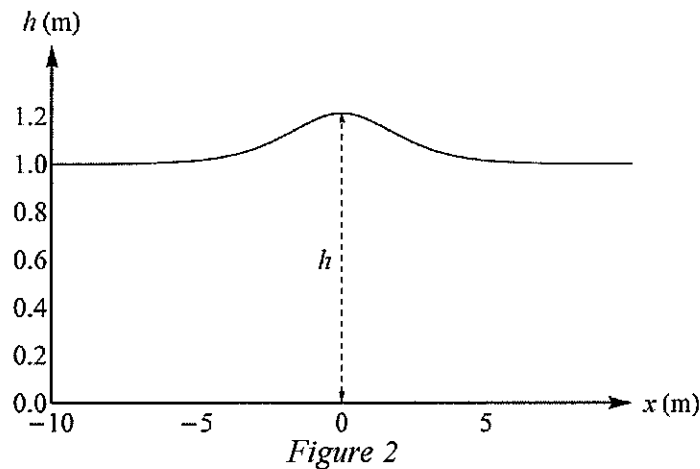
c) Discuter la validité de l'hypothèse (h2) à partir des ordres de grandeur suivants : la viscosité cinématique de l'eau est de l'ordre de  $\nu = 1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ; la profondeur de l'eau dans un fleuve est de l'ordre de 1 à 10 m ; dans un torrent, elle est de l'ordre de quelques cm à 1 m. La vitesse de l'eau dans un fleuve varie de quelques  $\text{cm.s}^{-1}$  à quelques dizaines de  $\text{cm.s}^{-1}$  ; dans un torrent, elle vaut plusieurs  $\text{m.s}^{-1}$ .

d) Exprimer en fonction de  $h$ ,  $u$ ,  $L$  et de la masse volumique  $\rho$  de l'eau, le débit massique total  $\dot{m}$  à travers une section, le débit volumique total  $Q$  et le débit volumique par unité de largeur  $q$ .

### 2/ Célérité des ondes de surface

a) On s'intéresse à la propagation de perturbations de la surface libre appelées ondes de surface. Un exemple d'une telle onde est l'onde solitaire, observée scientifiquement pour la première fois par l'ingénieur écossais John Scott Russell en 1834 sur le canal Édimbourg-Glasgow. Cette onde peut être générée dans un canal par la chute dans l'eau d'un objet volumineux. La forme générale d'une telle onde est représentée sur la figure 2. Cette onde peut se propager dans le canal sur de grandes distances (plusieurs km) sans changement notable de forme. Par la suite, Russell reproduisit le phénomène en laboratoire et mesura la vitesse de l'onde  $c$  en fonction de la profondeur  $h$  de l'eau au niveau de la crête de l'onde. Une partie de ses mesures est reproduite dans le document 1. En supposant que  $c$  dépend de la profondeur selon

une loi en  $h^\alpha$  où  $\alpha$  est un exposant simple, déduire la valeur de  $\alpha$  des mesures de Russell. On pourra proposer un mode de représentation graphique judicieux ou une régression linéaire.



$h$ (cm)	3,30	7,87	9,75	10,1	10,9	11,7	13,3	17,1	19,9	106,7	190,5
$c$ (m.s <sup>-1</sup> )	0,561	0,875	0,978	0,994	1,04	1,07	1,13	1,32	1,38	3,23	4,34

Document 1

b) Les ondes de surface en eau peu profonde sont aussi appelées ondes longues de gravité. En supposant que leur célérité ne dépend que de l'accélération de la pesanteur  $g$  et de la profondeur  $h$  de l'eau selon une loi du type  $c = Ag^\beta h^\gamma$  où  $A$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  sont des nombres sans dimension, déterminer  $\beta$  et  $\gamma$  par des arguments dimensionnels. Comparer les valeurs de  $\alpha$  et  $\gamma$  obtenues.

c) On peut montrer que  $A$  prend une valeur très simple. La déduire des mesures de Russell. Écrire l'expression complète de la célérité des ondes de surface en eau peu profonde. Cette célérité sera notée  $c$  dans la suite du problème.

d) L'écoulement de l'eau dans le canal a maintenant une vitesse  $u$ . Une onde de surface se propage à la vitesse  $c$ , dans un sens ou dans l'autre, dans le référentiel lié au fluide. Dans le référentiel de la berge, ces ondes se propagent à la vitesse  $u + c$  si elles se propagent dans le même sens que le courant et  $u - c$  dans le cas contraire.

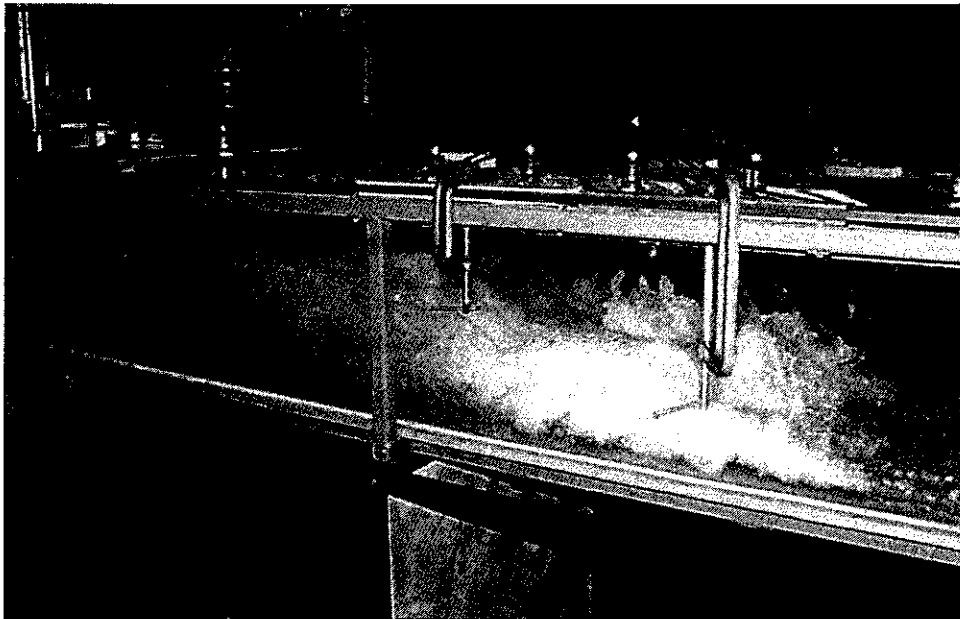
On définit le nombre sans dimension

$$Fr = \frac{q}{\sqrt{gh^3}}$$

appelé nombre de Froude. Dans cette expression,  $q$  est le débit volumique par unité de largeur du canal. Si  $Fr > 1$ , l'écoulement est dit *torrentiel*. Si  $Fr < 1$ , il est dit *fluvial*. Dans le cas particulier où  $Fr = 1$ , l'écoulement est *critique*. Exprimer le nombre de Froude en fonction de  $u$  et de  $c$ . Dans quel cas une perturbation de la surface libre de l'eau peut-elle remonter vers l'amont du canal ?

## B/ Ressaut hydraulique

La transition d'un écoulement torrentiel vers un écoulement fluvial ne peut avoir lieu que par un phénomène particulier appelé *ressaut hydraulique*. Dans un ressaut hydraulique, la profondeur augmente très rapidement. L'écoulement est souvent particulièrement turbulent, agité de remous et de tourbillons. De l'air est incorporé dans l'eau sous la forme de bulles, ce qui donne au ressaut un aspect bouillonnant (voir document 2). En hydraulique, les ressauts hydrauliques sont notamment utilisés comme dissipateurs d'énergie et pour oxygéner les cours d'eau pollués par des constituants organiques.



*Document 2*

*Ressaut hydraulique obtenu à l'Université du Queensland en Australie (H. Chanson 2008). Le nombre de Froude juste avant le ressaut vaut  $Fr_1 = 7,9$ . L'eau s'écoule de droite à gauche.*

### 1/ Bilan de masse et pression moyenne

Le canal considéré est horizontal. L'écoulement est supposé stationnaire.

a) Que peut-on déduire du principe de conservation de la masse concernant le débit volumique par unité de largeur  $q$  ?

b) La distribution de pression selon la direction verticale est hydrostatique, c'est-à-dire qu'elle est identique à ce qu'elle serait en statique des fluides. En notant  $p_0$  la pression atmosphérique (supposée constante), exprimer la pression  $p(z)$  à une abscisse  $x$  donnée, en fonction de la masse volumique  $\rho$ , de  $g$ , de la profondeur  $h(x)$  et de la cote  $z$ .

c) Dans ce qui suit, par commodité, on supposera que  $p_0 = 0$  (ce qui ne modifie pas les principaux résultats). Montrer alors que la pression moyenne sur la profondeur de l'eau s'écrit :

$$\bar{p} = \frac{\rho g h}{2}$$

L'hydraulicien français Jean-Baptiste Bélanger a étudié le ressaut hydraulique au cours de la première moitié du XIX<sup>e</sup> siècle. Il s'est notamment intéressé au rapport de la profondeur après le ressaut (dans la partie fluviale) sur la profondeur avant le ressaut (dans la partie torrentielle). Ce rapport, appelé rapport des hauteurs conjuguées, sera noté  $J$ .

En 1828, Bélanger a calculé le rapport des hauteurs conjuguées en supposant la conservation de l'énergie à travers le ressaut. L'hypothèse faite semblait concorder avec les mesures expérimentales de l'hydraulicien italien Giorgio Bidone (1819), auteur des premiers travaux scientifiques sur le ressaut hydraulique. Cependant, des mesures ultérieures ont infirmé cette hypothèse. Bélanger rectifia en 1841 son travail initial en postulant la conservation de la quantité de mouvement.

Nous allons examiner ces deux hypothèses successivement pour les confronter à des mesures expérimentales et vérifier ainsi les conclusions de Bélanger.

## 2/ Hypothèse de la conservation de l'énergie

a) Dans l'hypothèse où l'énergie se conserve à travers le ressaut, la grandeur qui se conserve est la charge moyenne sur une section :

$$E_V = \rho \left( \frac{u^2}{2} + gh \right)$$

Justifier rapidement ce résultat (on pourra utiliser la relation de Bernoulli et l'expression de la pression moyenne établie ci-dessus).

b) Relier les grandeurs avant le ressaut ( $h_1, u_1$ ) à celles après le ressaut ( $h_2, u_2$ ) en explicitant la conservation de la quantité ci-dessus. En déduire une équation du troisième degré en  $J$  ne faisant intervenir que le nombre de Froude  $Fr_1$  correspondant à l'écoulement juste avant le ressaut.

c) Cette équation admet comme racine évidente  $J = 1$ . En factorisant par  $(J - 1)$ , en déduire une équation du second degré en  $J$ . Montrer que la seule solution admissible est :

$$J = \frac{1}{2} \left( \frac{Fr_1^2}{2} + Fr_1 \sqrt{2 + \frac{Fr_1^2}{4}} \right) \quad (1)$$

## 3/ Bilan de quantité de mouvement

a) On effectue un bilan de quantité de mouvement entre deux sections du canal (voir Figure 3). On rappelle qu'un tel bilan peut se traduire par le théorème d'Euler dont l'écriture la plus générale est :

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = \dot{m}_1 \vec{v}_1 - \dot{m}_2 \vec{v}_2 + \vec{F}_{ext}$$

Dans cette expression,  $\vec{P}$  est la quantité de mouvement totale dans le volume de contrôle délimité par les deux sections. Les grandeurs relatives à la section d'entrée (juste avant le ressaut) sont affectées de l'indice 1 tandis que les grandeurs relatives à la section de sortie (après le ressaut) sont affectées de l'indice 2. La grandeur  $\dot{m}$  est le débit massique,  $\vec{v}$  est la vitesse du fluide et  $\vec{F}_{ext}$  est la résultante des forces extérieures s'exerçant sur le volume de contrôle. L'écoulement étant unidimensionnel, la seule composante non nulle de  $\vec{v}$  est la composante selon la direction  $Ox$ , notée  $u$ .

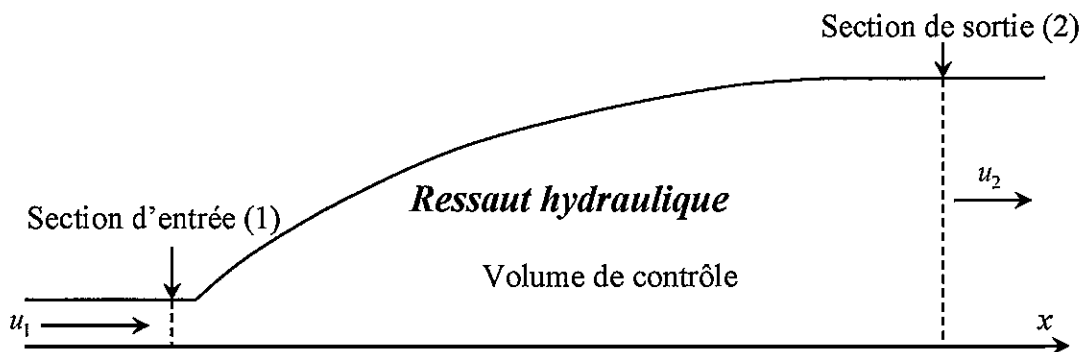


Figure 3

Étant donné la faible longueur d'un ressaut, on pourra négliger le frottement sur le fond. De plus, le canal étant horizontal, le poids n'interviendra pas. Les seules forces extérieures sont les forces de pression sur les sections d'entrée et de sortie. En utilisant l'expression de la pression moyenne établie ci-dessus, écrire la résultante des forces de pression sur la surface d'entrée (profondeur  $h_1$ ) et sur la surface de sortie (profondeur  $h_2$ ).

b) Dans le cadre de toutes les hypothèses du problème, déduire du théorème d'Euler la conservation de la quantité suivante entre le début et la fin du ressaut :

$$hu^2 + \frac{gh^2}{2}$$

c) Dédire de la conservation de la grandeur ci-dessus et de la conservation de la masse une équation du troisième degré en  $J = h_2 / h_1$  ne faisant intervenir que le nombre de Froude avant le ressaut  $Fr_1$ .

d) Cette équation admet comme racine évidente  $J = 1$ . En factorisant par  $(J - 1)$ , en déduire une équation du second degré en  $J$ . Montrer que la seule solution admissible est :

$$J = \frac{1}{2} \left( -1 + \sqrt{1 + 8Fr_1^2} \right) \quad (2)$$

e) Le document 3 présente des mesures expérimentales du rapport  $J$ . Comparer les deux lois (1) et (2) aux résultats expérimentaux. Commenter et conclure.

$Fr_1$	2,38	3,26	4,45	5,17	6,07	6,63	7,24	8,19	9,80	10,72	11,83	12,74	15,31
$J$	2,90	4,04	5,68	6,62	7,87	8,48	9,33	10,61	12,51	13,68	15,22	16,23	19,63

*Document 3*

*Mesures du rapport des hauteurs conjuguées (Hager et al. 1989).*

f) Exprimer  $Fr_1^2$  en fonction de  $J$  grâce à la relation (2) puis montrer que la variation de la charge moyenne sur une section entre le début et la fin du ressaut peut s'écrire :

$$\Delta E_v = E_{v2} - E_{v1} = \rho g h_1 \frac{(1 - J)^3}{4J}$$

En déduire que le ressaut dissipe effectivement de l'énergie.

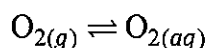
g) Proposer une explication qualitative de la dissipation de l'énergie dans un ressaut.

#### 4/ Oxygénation de l'eau par un ressaut hydraulique

Dans les cours d'eau, les polluants organiques sont dégradés par des bactéries qui consomment pour cela le dioxygène dissous dans l'eau. Lorsque la pollution est importante, ce phénomène conduit à un fort appauvrissement de l'eau en dioxygène, préjudiciable, en particulier, pour la vie aquatique. L'oxygénation des cours d'eau est donc un objectif important qui peut être obtenu par divers moyens, notamment par des ouvrages hydrauliques. Le ressaut hydraulique, en entraînant des bulles d'air dans l'écoulement, permet d'augmenter la concentration en dioxygène dissous dans l'eau et constitue une réponse possible au problème.

##### 4.1/ Étude de l'équilibre de dissolution

L'équilibre de dissolution du dioxygène dans l'eau peut s'écrire ( $O_{2(g)}$  étant le dioxygène de l'air et  $O_{2(aq)}$  le dioxygène dissous) :



Tous les gaz sont supposés parfaits. Les concentrations de dioxygène étant faibles, la solution peut être considérée comme étant très diluée. La constante de cet équilibre sera notée  $K^\circ$ . On donne :

- Enthalpie standard de formation du dioxygène dissous en solution aqueuse (supposée indépendante de la température) :  $\Delta_f H^\circ(O_{2(aq)}) = -11,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- Concentration d'équilibre (appelée concentration de saturation) du dioxygène dissous dans l'eau douce à 15°C (exprimée en  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) :  $C_S = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- Masse molaire de l'élément oxygène :  $M_O = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- La pression atmosphérique sera prise égale à 1 bar ; la fraction molaire en dioxygène de l'air sera prise égale à 0,21. Ces deux valeurs sont supposées constantes.

- a) Montrer que la concentration d'équilibre en dioxygène dissous est proportionnelle à la pression partielle de dioxygène dans l'air.
- b) Dire comment varie avec la température la concentration d'équilibre du dioxygène dissous dans l'eau. On justifiera la réponse à partir des données,
- c) Calculer numériquement, en  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , la concentration d'équilibre du dioxygène dissous dans l'eau à une température de  $25^\circ\text{C}$ .
- d) On qualifie de pollution thermique des rivières une augmentation anormale de la température d'un cours d'eau. Elle est généralement due à l'activité humaine et notamment aux rejets des centrales électriques. Expliquer l'impact de la pollution thermique d'une rivière sur la vie aquatique.

#### 4.2/ Rôle d'un ressaut

Dans un cours d'eau, la concentration en dioxygène dissous est souvent inférieure à sa valeur d'équilibre (que l'on notera  $C_S$  lorsqu'elle est exprimée en  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), à cause généralement de la pollution organique. On définit le déficit en dioxygène par la différence  $C_S - C$  où  $C$  est la concentration réelle en dioxygène dissous (exprimée aussi en  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ). On note  $C_1$  la valeur de cette concentration juste en amont d'un ressaut hydraulique et  $C_2$  sa valeur juste après le ressaut (en aval). On étudie le rapport des déficits en dioxygène :

$$r = \frac{C_S - C_1}{C_S - C_2}$$

Lors d'études sur un petit canal de laboratoire de largeur  $L = 38 \text{ cm}$ , la loi empirique suivante a été obtenue pour une température de  $15^\circ\text{C}$  :

$$r_{15} = 1 + 4,924 \cdot 10^{-8} Fr_1^{2,106} Re_1^{1,034} \quad (3)$$

Dans cette relation,  $r_{15}$  est la valeur de  $r$  à  $15^\circ\text{C}$ ,  $Fr_1$  est le nombre de Froude juste en amont du ressaut et  $Re_1$  le nombre de Reynolds de l'écoulement défini par  $Re_1 = q / \nu$ . La viscosité cinématique de l'eau à  $15^\circ\text{C}$  vaut  $\nu = 1,141 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Cette loi est en accord raisonnablement bon avec les mesures expérimentales.

- a) On étudie le cas d'un ressaut pour lequel l'écoulement en amont a une concentration en dioxygène dissous très faible :  $C_1 = 2,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . On souhaite l'amener à la valeur, encore un peu faible mais plus acceptable, de  $C_2 = 4,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , grâce à un ressaut hydraulique. La température est de  $15^\circ\text{C}$ . Le nombre de Reynolds étant égal à  $4,3 \cdot 10^4$ , déterminer la valeur minimale du nombre de Froude  $Fr_1$ .
- b) Pour ce nombre de Froude minimal, calculer numériquement la profondeur  $h_1$  juste avant le ressaut et  $h_2$  après le ressaut.
- c) Calculer numériquement le débit volumique total de cet écoulement.

## II/ Pollution organique des cours d'eaux

L'importance économique de l'eau (notamment l'approvisionnement en eau douce) est devenue primordiale alors que parallèlement la civilisation moderne a multiplié les causes de pollution.

Nous nous limitons dans cette partie à une pollution organique et toxique.

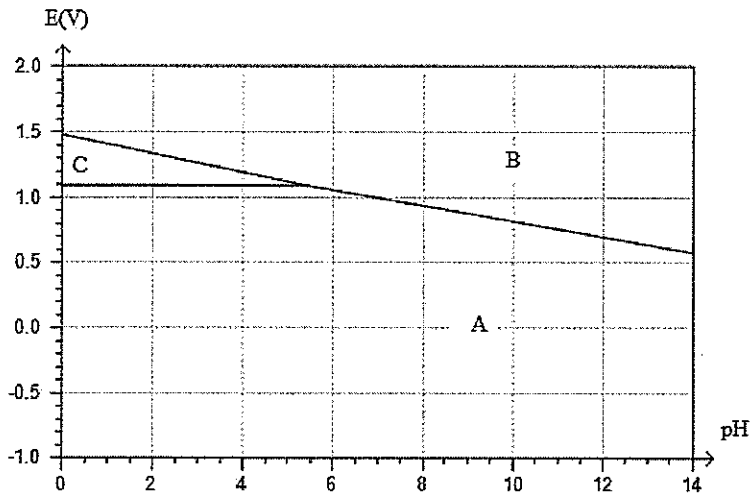
- Les produits phytosanitaires ont fortement amélioré les rendements agricoles en protégeant les récoltes mais des résidus toxiques se retrouvent dans les eaux souterraines et de surface.
- Des rejets industriels sont susceptibles de contenir des produits aromatiques et notamment des phénols. En effet, le phénol est un grand intermédiaire de l'industrie chimique (industrie papetière, résines, médicaments, colorants, additifs alimentaires, produits phytosanitaires).

## A/ Compétence expérimentale : Dosage des phénols dans l'eau d'une rivière

Les phénols inhibent l'action d'épuration biologique des bactéries dans les stations d'épuration. Il faut donc les doser en amont. L'intérêt est de relier une quantité de phénol à titrer à une quantité d'un réactif minéral facilement titrable, ici le dibrome. Pour comprendre le protocole opératoire, nous allons résoudre quelques questions préliminaires.

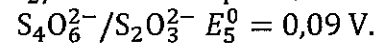
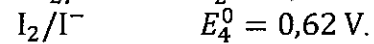
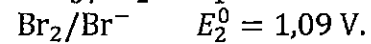
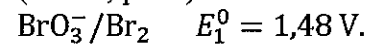
### 1/ Lecture du diagramme potentiel-pH du brome

Nous limiterons la chimie du brome en solution aqueuse aux espèces suivantes : le dibrome aqueux  $\text{Br}_2$ , l'ion bromure  $\text{Br}^-$  et l'ion bromate  $\text{BrO}_3^-$ . La figure 4 donne le diagramme potentiel-pH de ce système. Pour simplifier tout calcul, il a été choisi la convention de tracer la plus simple possible : concentration de toute espèce en solution sur un trait frontière égale à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ .



Données :

• Potentiels standard  
(298 K, pH 0)



$$\bullet \frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V.}$$

Figure 4.

Diagramme potentiel-pH simplifié du brome

- À quelle espèce correspondent respectivement A, B et C ?
- Retrouver grâce aux formules de Nernst le pH du point I commun aux trois couples. L'interpréter.
- Établir l'équation du segment de droite relatif au couple B/A.

### 2/ Rétrodismutation

Si l'on place dans un bécher une solution de bromure de potassium en milieu acide et que l'on ajoute une solution de bromate de potassium, une réaction de rétrodismutation se produit.

- Déduire l'équation bilan de cette réaction notée (R1). On choisira les plus petits coefficients entiers.
- Calculer sa constante d'équilibre à  $25^\circ\text{C}$ . Que peut-on en conclure ?
- En pratique, cette réaction est lente (l'état final n'est atteint qu'au-delà de 30 min). Comment pourrait-on l'expliquer ?

### 3/ Titrage indirect du dibrome par iodométrie

Pour titrer une solution de dibrome, en milieu acide, contenue dans un bécher, nous ajoutons une solution d'iodure de potassium en excès. Puis nous dosons le diiode aqueux apparu par le thiosulfate de sodium.

- En reportant le couple  $\text{I}_2/\text{I}^-$  sur le diagramme précédent en milieu acide, écrire la réaction totale, notée (R2), qui se réalise.
- Écrire la réaction de titrage du diiode apparu, notée (R3), et indiquer comment l'on détecte usuellement l'équivalence.
- En réalité le diiode qui apparaît se complexe avec l'ion iodure pour former l'ion triiodure  $\text{I}_3^-$ . Donner la structure de Lewis du mésomère symétrique et la géométrie de cet ion. On donne le numéro atomique de l'iode  $Z = 53$ .

Pour la suite, nous nous contenterons de raisonner avec  $\text{I}_2$  aqueux.



#### 4/ Tribromation du phénol

Le benzène réagit sur le dibrome en présence de tribromure ferrique pour donner le bromobenzène. Le phénol, par une réaction du même type sur le dibrome en excès, conduit très rapidement au 2, 4, 6-tribromophénol qui est un solide blanc.

- Rappeler le mécanisme de bromation du benzène.
- Pourquoi le phénol réagit-il plus facilement que le benzène avec le dibrome, sans même nécessiter la présence de tribromure ferrique ?
- Ecrire l'équation bilan notée (R4) et justifier la régiosélectivité de cette réaction.

#### 5/ Protocole de dosage des phénols

On réalise successivement deux manipulations du même type :

- 1<sup>re</sup> manipulation** : dans un erlenmeyer de 500 mL, on place 100 mL d'eau distillée, 10 mL d'acide chlorhydrique concentré (environ  $5,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et 25 mL de bromure de potassium (environ  $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ), puis l'on introduit exactement 20 mL de bromate de potassium (environ  $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ). Il se produit la réaction (R1) lente : on observe l'apparition d'une couleur orangée. Au bout d'une heure, on ajoute en agitant 30 mL d'iodure de potassium (environ  $1,2 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Il se produit la réaction (R2). Après avoir laissé reposer la solution 30 min, on la dose par du thiosulfate de sodium étalon ( $C_{et} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ ) selon la réaction (R3). L'équivalence est atteinte pour  $V_1^e = 21,6 \text{ mL}$ .
- 2<sup>e</sup> manipulation** : à partir d'un effluent aqueux, après extraction et concentration, on dispose d'une solution aqueuse S de concentration en phénol inconnue  $C_p$ . Dans un erlenmeyer de 500 mL, les 100 mL d'eau distillée de la 1<sup>re</sup> manipulation sont remplacés par 80 mL d'eau distillée plus 20 mL de la solution S. Le reste du protocole reste inchangé et on utilise les mêmes solutions : ajout de 10 mL d'acide chlorhydrique concentré (environ  $5,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et 25 mL de bromure de potassium (environ  $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ), puis introduction exacte de 20 mL de bromate de potassium (environ  $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ). La couleur orangée apparaît et disparaît aussitôt, puis finit par persister. Au bout d'une heure, on ajoute en agitant 30 mL d'iodure de potassium (environ  $1,2 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Après avoir laissé reposer la solution 30 min, on la dose par du thiosulfate de sodium étalon ( $C_{et} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ ). L'équivalence est atteinte alors pour  $V_2^e = 14,3 \text{ mL}$ .

- Exprimer dans la 1<sup>re</sup> manipulation la quantité de dibrome formée en fonction de  $C_{et}$  et de  $V_1^e$ .
- Pourquoi dans la 2<sup>e</sup> manipulation la couleur orangée ne persiste qu'au bout d'un certain temps ?
- En déduire la quantité de phénol titrée dans la 2<sup>e</sup> manipulation en fonction de  $C_{et}$ ,  $V_1^e$  et de  $V_2^e$ .
- Quelle était la concentration  $C_p$  ?

#### 6/ Analyse critique du protocole

- Calculer dans les deux expériences les quantités approximatives utilisées d'ions bromure, bromate et oxonium ?
- Quel est le réactif limitant qui conditionne l'apparition de dibrome selon (R1) ? Pourquoi l'avoir choisi et pas l'un des deux autres ? (La réponse devra être justifiée pour chacun des deux autres).
- Pourquoi la concentration de ce réactif limitant n'a-t-elle pas besoin d'être connue avec précision ? Pourquoi, au contraire, la mesure de son volume ajouté doit-elle être précise ?
- Quel instrument de mesure devez-vous utiliser pour les divers volumes introduits selon la nature du réactif ?
- Comparer le pouvoir oxydant du dibrome et du diiode. En déduire une raison pour laquelle le dibrome n'est pas dosé directement par le thiosulfate de sodium ?
- Quelle autre technique de dosage (méthode physique) pouvez-vous proposer pour remplacer le titrage indirect par iodométrie ?

## B/ À propos des phytosanitaires

Les phytosanitaires se classent en diverses catégories : herbicides, insecticides, fongicides, raticides. Nous allons nous intéresser à la synthèse d'un désherbant organochloré existant sous la forme de deux énantiomères *R* et *S*, que l'on retrouve à l'état de trace dans les cours d'eaux et les nappes phréatiques. On employait jusque dans les années 1990, essentiellement pour la culture du maïs, *le métolachlore racémique*, et il se trouve que seul l'isomère *S* a des propriétés de désherbant alors que l'isomère *R* est un perturbateur endocrinien à fort pouvoir cancérogène. Il est donc remplacé de nos jours par le *S-métolachlore*.

Pour ces deux synthèses, il nous faut disposer de la 2-éthyl-6-méthylaniline.

### 1/ Stratégie de synthèse de MEA

#### 1.1/ Considérations préliminaires

On se propose de préparer la 2-éthyl-6-méthylaniline (connue sous le nom de MEA) à partir de l'aniline (ou phénylamine), et une stratégie de synthèse est nécessaire.

a) Si l'on traite l'aniline par du chlorométhane en présence de chlorure d'aluminium, quel type de réaction se produit-il et quelle régiosélectivité observe-t-on ?

b) On ne peut en outre se limiter à une monosubstitution. Pourquoi ?

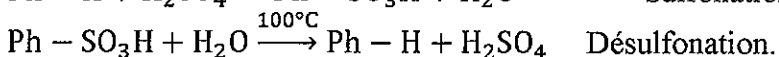
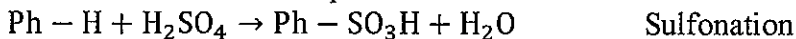
c) Quelle autre réaction peut également se produire ?

#### 1.2/ Il nous faut donc remédier à deux problèmes.

On commence par traiter l'aniline par de l'anhydride éthanoïque et l'on obtient A. Puis l'on fait réagir sur A de l'acide sulfurique quasi-pur, ce qui provoque une monosulfonation du noyau aromatique et conduit à B.

L'intérêt de la sulfonation est d'être une réaction renversable par action de l'eau vers 100°C.

On donne les réactions équivalentes sur le benzène :



a) Identifier A et B.

b) Donner le mécanisme d'obtention de A. Quel est l'intérêt de cette étape ?

c) Le composé B est obtenu très majoritairement. Quel est l'intérêt de cette nouvelle étape ?

#### 1.3/ Fin de synthèse

On traite un équivalent de B par un équivalent de chlorométhane en présence de chlorure d'aluminium ce qui donne C, lui-même traité par un équivalent de chloroéthane en présence de chlorure d'aluminium ce qui donne D. On réalise ensuite une hydrolyse en milieu acide, suivi d'un chauffage à reflux, et l'on obtient E puis après neutralisation la MEA.

Transmittance

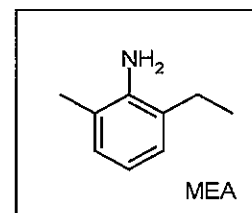
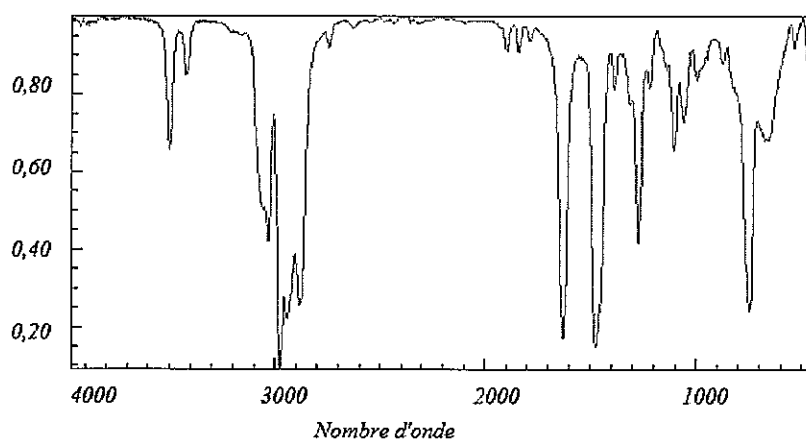


Figure 5. Spectre IR de la MEA